

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-246624

(P 2 0 0 2 - 2 4 6 6 2 4 A)

(43)公開日 平成14年 8 月30日(2002.8.30)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H01L 31/04

H01M 14/00

P 5F051

H01M 14/00

H01L 31/04

Z 5H032

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-44003(P 2001-44003)

(22)出願日 平成13年 2 月20日(2001.2.20)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 山中 良亮

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

(72)発明者 韓 礼元

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

(72)発明者 箕浦 秀樹

岐阜県羽島郡笠松町下新町100

(74)代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

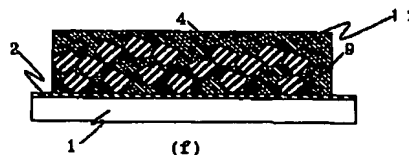
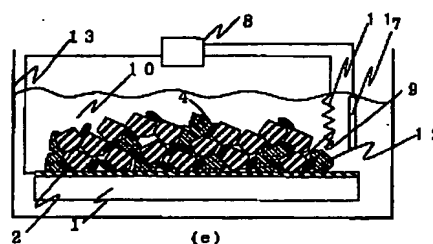
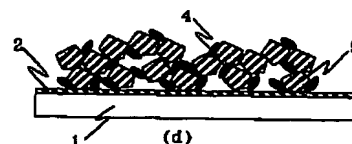
最終頁に続く

(54)【発明の名称】色素増感型太陽電池およびその作製方法

(57)【要約】

【課題】 キャリア輸送層に無機系材料である酸化第一銅を使用した、優れた性能を有する完全固体型の色素増感型太陽電池およびその作製方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 透明基板の表面に形成された透明導電膜と導電性基板との間に、色素が吸着された多孔性半導体層とキャリア輸送層とを有する色素増感型太陽電池において、キャリア輸送層が酸化第一銅により構成されていることを特徴とする色素増感型太陽電池により、上記の課題を解決する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板の表面に形成された透明導電膜と導電性基板との間に、色素が吸着された多孔性半導体層とキャリア輸送層とを有する色素増感型太陽電池において、キャリア輸送層が酸化第一銅により構成されていることを特徴とする色素増感型太陽電池。

【請求項2】 酸化第一銅が、電気化学反応により作製された酸化第一銅である請求項1に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項3】 多孔性半導体層が、酸化亜鉛または酸化チタンにより構成されている請求項1または2に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項4】 酸化亜鉛が、電気化学反応により作製された酸化亜鉛である請求項3に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項5】 透明基板の表面に形成された透明導電膜と導電性基板との間に、色素が吸着された多孔性半導体層とキャリア輸送層とを有する色素増感型太陽電池の作製方法において、多孔性半導体層を形成した基板を銅塩と錯化剤との混合溶液に浸漬し、電気化学反応によりキャリア輸送層となる酸化第一銅を多孔性半導体層上に形成することを特徴とする色素増感型太陽電池の作製方法。

【請求項6】 銅塩が硫酸銅であり、かつ錯化剤が乳酸である請求項5に記載の色素増感型太陽電池の作製方法。

【請求項7】 電気化学反応が、電解電位 $-0.3 \sim -0.5$  V (vs. SCE) の範囲で行われる請求項5または6に記載の色素増感型太陽電池の作製方法。

【請求項8】 電気化学反応が、反応温度 $0 \sim 100^\circ\text{C}$  の範囲で行われる請求項5～7のいずれか1つに記載の色素増感型太陽電池の作製方法。

【請求項9】 透明導電膜を形成した基板を硝酸亜鉛と色素との混合溶液に浸漬し、電気化学反応により色素が吸着された多孔性半導体層となる酸化亜鉛を基板上に形成する請求項5～8のいずれか1つに記載の色素増感型太陽電池の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、色素増感型太陽電池およびその作製方法に関する。さらに詳しくは、本発

明は、キャリア輸送層としてp型酸化物半導体である酸化第一銅を用いた色素増感型太陽電池および電気化学反応（還元法）を用いた色素増感型太陽電池の作製方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】色素増感型太陽電池（以下、「太陽電池」と称する）は、有機系太陽電池の中で高変換効率を示すため、広く注目されている。太陽電池は、半導体電極と対極との間に挟持されたキャリア輸送層から構成され、半導体電極に光が照射されると、この電極側で電子が励起され、励起された電子が電気回路を通して対極に移動し、対極に移動した電子がキャリア輸送層中をイオンとして移動して半導体電極に戻り、このようなサイクルが繰り返されることにより電気エネルギーが取り出されるものである。

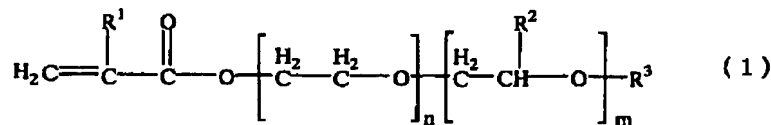
【0003】このような太陽電池の光電変換材料として用いられる半導体電極としては、可視光領域に吸収をもつ分光増感色素を表面に吸着させた多孔性半導体を用いられている。そのような太陽電池としては、例えば、遷移金属錯体からなる分光増感色素を半導体表面に吸着させた金属酸化物半導体を用いた太陽電池が挙げられる（特許第2664194号）。

【0004】図4は、従来の太陽電池の層構成を示す要部の概略断面図である。この太陽電池は次のような手順により作製される。まず、透明支持体31の表面に形成した透明導電体32上に、酸化チタンなどの多孔性半導体層（半導体電極）33を形成し、その多孔性半導体層33に色素を吸着させる。多孔性半導体層33の具体的な作製方法としては、例えば、透明導電体32上に半導体粒子を含有する懸濁液を塗布し、乾燥および高温焼成する方法などが挙げられる。他方、対極35に白金36などの触媒をコーティングし、多孔性半導体層33と白金36を対面するように透明支持体31と対極35を重ね合わせ、その間にキャリア輸送層として電解液34を注入し、透明支持体31と対極35の側面をエポキシ樹脂37などで封止する。

【0005】また、特開平8-236165号公報および特開平9-27352号公報には、電解液の液漏れを防止するために、一般式（1）：

## 【0006】

## 【化1】



【0007】（式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は同一または異なって、水素原子またはメチル基であり、 $\text{R}^3$  は水素原子あるいは低級アルキル基であり、 $n$  は1以上の整数、 $m$  は0以上の整数であり、 $m/n$  は0～5の範囲である）で表されるモノマーから形成された構成単位を含む高分子

化合物で、キャリア輸送層として電解液層を固体化した太陽電池が記載されている。

【0008】具体的には、一般式（1）で表されるモノマーをエチレングリコールに溶解したモノマー溶液に、酸化還元種であるヨウ素化合物（ヨウ化リチウムなど）

を溶解し、多孔性半導体層に含浸させた後、紫外線もしくは熱により重合させて高分子化合物を作成し、別の酸化還元種であるヨウ素を昇華させることによりドーピングを行う。

【0009】しかし、上記の公報に記載の高分子化合物を用いた太陽電池は、高分子化合物中にゲル状の電解液を保持したものである。そのため、太陽電池を作製するにあたり、ゲル状の電解液を保護するために、透明支持体21と対極25の周囲に気密性を重視した封止を行う必要がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、キャリア輸送層に無機系材料である酸化第一銅を使用した、優れた性能を有する完全固体型の太陽電池およびその作製方法を提供することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、透明基板の表面に形成された透明導電膜と導電性基板との間に、色素が吸着された多孔性半導体層とキャリア輸送層とを有する太陽電池において、キャリア輸送層としてp型酸化物半導体である酸化第一銅を用いることにより、従来の液体およびゲルなどの凝固体により構成されたキャリア輸送層を有する太陽電池と比較して、長期信頼性の高い太陽電池を提供できること、およびすべての工程に電気化学反応（還元法）を用いることにより、温度の耐久性が低いフレキシブルプラスチック基板などの利用が可能となり、様々な形状に適合できる太陽電池を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】かくして、本発明によれば、透明基板の表面に形成された透明導電膜と導電性基板との間に、色素が吸着された多孔性半導体層とキャリア輸送層とを有する太陽電池において、キャリア輸送層が酸化第一銅により構成されていることを特徴とする太陽電池が提供される。

【0013】また、本発明によれば、透明基板の表面に形成された透明導電膜と導電性基板との間に、色素が吸着された多孔性半導体層とキャリア輸送層とを有する太陽電池の作製方法において、多孔性半導体層を形成した基板を銅塩と錯化剤との混合溶液に浸漬し、電気化学反応によりキャリア輸送層となる酸化第一銅を多孔性半導体層上に形成することを特徴とする太陽電池の作製方法が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の太陽電池は、透明基板の表面に形成された透明導電膜と導電性基板との間に、色素が吸着された多孔性半導体層とキャリア輸送層とを有する太陽電池において、キャリア輸送層が酸化第一銅により構成されていることを特徴とする。

【0015】酸化第一銅は、電気化学反応、すなわち銅

塩を電気化学的に還元することにより作製することができる。具体的には、多孔性半導体層を形成した基板を銅塩と錯化剤との混合溶液に浸漬し、電気化学反応によりキャリア輸送層となる酸化第一銅を多孔性半導体層上に形成する。

【0016】銅塩としては、硫酸銅、塩化銅、臭化銅、硝酸銅、過塩素銅、トリフルオロメタン硫酸銅などの無機塩、および酢酸銅、ギ酸銅、グルコン酸銅などの有機酸塩などが挙げられ、なかでも硫酸銅が特に好ましい。錯化剤としては、乳酸、酒石酸、グリコール酸、クエン酸などが好ましく、なかでも乳酸が特に好ましい。

【0017】銅塩と錯化剤との混合溶液は、水溶液の形態が好ましく、所定濃度になるようにそれぞれの水溶液を混合することにより調製できる。銅塩の濃度は、0.001～1モル／リットル程度が好ましく、0.3～0.4モル／リットルが特に好ましい。また、錯化剤の濃度は、0.1～10モル／リットル程度が好ましく、2～3モル／リットルが特に好ましい。ただし、錯化剤の量が水溶性の銅塩よりも少ない場合には金属銅が析出するので、上記の濃度範囲で調製するのが好ましい。

【0018】次に、電気化学反応について説明する。銅塩と錯化剤の混合溶液に、多孔性半導体層が形成された基板、対極および参照電極を浸漬し、電解電位を印加することによりCu(II)のCu(I)への還元に伴う錯体の加水分解により、多孔性半導体層上に酸化第一銅が付着する。

【0019】電気化学反応は、電解電位-0.3～-0.5V(vs. SCE)の範囲で行うのが好ましい。電解電位が上記の範囲よりも高い場合には、反応が起らず、また低い場合には、銅メッキが起こるのでない。

【0020】また、電気化学反応は、反応温度0～100℃の範囲で行うのが好ましい。反応温度が上記の範囲よりも高温の場合には、酸化第一銅の成長速度が速くなり、多孔性内部での形成が不均一となるので好ましくない。また、反応温度が上記の範囲よりも低温の場合には、酸化第一銅の成長速度が遅くなり、基板への付着性などが悪くなるので好ましくない。

【0021】電気化学反応の方式は、2極式および3極式のいずれであってもよい。3極式の場合に用いる参照電極としては、SCE（飽和甘コウ電極）、NHE（標準水素電極）、RHE（水素圧における可逆水素電極）、NCE（標準甘コウ電極）などが挙げられる。

【0022】対極としては、白金、金、銀、グラファイト、銅などが挙げられ、なかでも銅が特に好ましい。対極に銅金属を用いることにより、混合溶液中の銅イオンの濃度変化が少なくなり、かつ酸化第一銅の形成に伴う混合溶液のpHの低下が小さくなり、酸化第一銅を安定的に作製できる。

【0023】また、キャリア輸送層となる酸化第一銅

は、電気化学反応以外の方法でも作製できる。例えば、酸化第一銅をアセトニトリルなどの有機溶剤に分散させ、この分散溶液を多孔性半導体層に滴下し、約90～200℃程度に加熱して有機溶剤を蒸発させる。その後、窒素、アルゴンなどの不活性ガス中において、約150℃程度で30分間程度アニールすることにより、多孔性半導体層上に酸化第一銅のキャリア輸送層を形成する。

【0024】キャリア輸送層を形成する多孔性半導体は、粒子状、膜状など種々の形態のものを用いることができるが、基板上に形成された膜状の多孔性半導体（多孔性半導体層）が好ましい。多孔性半導体層を形成する場合の基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板などが挙げられ、中でも透明性の高い基板（透明基板）が特に好ましい。この基板には、公知の方法でSnO<sub>2</sub>などの透明導電膜が形成される。

【0025】多孔性半導体層を基板上に形成する方法としては、公知の種々の方法を使用することができる。具体的には、①基板上に半導体粒子を含有する懸濁液を塗布し、乾燥・焼成する方法、②電気化学反応により半導体膜を形成する方法、③基板上に所望の原料ガスを用いたCVD法またはMOCVD法などにより半導体膜を形成する方法、および④原料固体を用いたPVD法、蒸着法、スパッタリング法またはゾルゲル法などにより半導体膜を形成する方法などが挙げられる。

【0026】多孔性半導体層の膜厚は、特に限定されるものではないが、透過性、変換効率などの観点より、0.5～20μm程度が好ましい。また、変換効率を向上させるためには、多孔性半導体層に後述する色素をより多く吸着させることが必要である。このために、多孔性半導体層は比表面積の大きなものが好ましく、具体的には、10～200m<sup>2</sup>/g程度が好ましい。

【0027】多孔性半導体層を構成する材料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどの公知の半導体が挙げられる。これらの材料は2種以上を混合して用いることもできる。これらの中でも、変換効率、安定性、安全性の点から酸化亜鉛および酸化チタンが特に好ましい。酸化チタンとしては、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの種々の酸化チタン、含酸化チタン複合体などが挙げられるが、これらはいずれであってもよい。

【0028】前述の多孔性半導体層の形成方法①における乾燥・焼成は、使用する基板や半導体粒子の種類により、温度、時間、雰囲気などの条件などを適宜調整して行われる。例えば、大気下または不活性ガス雰囲気下、50～800℃程度の範囲内で、10秒～12時間程度行うことができる。この乾燥および焼成は、単一の温度で1回または温度を変化させて2回以上行うことができる。

【0029】半導体粒子としては、市販されているもののうち適当な平均粒径、例えば1～500nm程度の単一または化合物半導体の粒子などが挙げられる。また、この半導体粒子を懸濁するために使用される溶媒は、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのグライム系溶媒、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒、イソプロピルアルコール／トルエンなどの混合溶媒、水などが挙げられる。また、Ti(OPr)<sub>3</sub>、イソプロピルアルコール、酢酸および水からなる混合溶媒を用いることもできる。

【0030】次に、多孔性半導体上に光増感剤として機能する色素（以下、「色素」と称する）を吸着させる。その方法としては、例えば基板上に形成された多孔性半導体膜を、色素を溶解した溶液に浸漬する方法が挙げられる。

【0031】用いられる色素は、種々の可視光領域および赤外光領域に吸収を持つものであって、半導体層に強固に吸着させるために、色素分子中にカルボキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、スルホン酸基、エステル基、メルカプト基、ホスホニル基などのインターロック基を有するものが好ましい。

【0032】インターロック基は、励起状態の色素と半導体の導電帯との間の電子移動を容易にする電気的結合を提供するものである。このようなインターロック基を有する色素としては、例えば、ルテニウムピリジン系色素、アゾ系色素、キノン系色素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、ナフトロシアニン系色素などが挙げられる。

【0033】色素を溶解する溶剤は、色素を溶解するのであれば特に限定されず、例えば、エタノールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトニトリルなどの窒素化合物類、クロロホルムなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類、水などが挙げられる。これらの溶剤は2種以上を混合して用いることもできる。

【0034】溶液中の色素濃度は、使用する色素および溶剤の種類により適宜調整することができるが、吸着機能を向上させるためにはできるだけ高濃度である方が好ましい。色素濃度は、例えば5×10<sup>-4</sup>モル／リットル以上であればよい。

【0035】色素を溶解した溶液を半導体に浸漬するときの条件、例えば、溶液温度、雰囲気温度および圧力は特に限定されるものではなく、例えば室温程度で、かつ

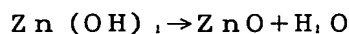
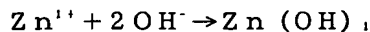
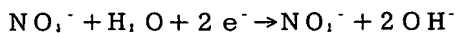
大気圧下が挙げられる。浸漬時間は、使用する色素、溶剤の種類、溶液の濃度などにより適宜調整することができる。なお、浸漬を効果的に行うには、使用する溶剤の沸点以下の加熱下で行えばよい。これにより、多孔性半導体上に色素が吸着され易くなるので好ましい。

【0036】次に、多孔性半導体層の形成方法②について説明する。この方法では、例えば、硝酸塩を電気化学的に還元することにより、基板上に多孔質半導体膜を形成する。具体的には、硝酸塩溶液に基板を浸漬し、電気化学反応により金属酸化物の多孔性半導体層を形成する。用いる硝酸塩により形成される金属酸化物が決定されるが、金属酸化物としては酸化亜鉛が好ましい。また、この方法では、硝酸塩と色素との混合溶液を用いることにより、多孔性半導体層の形成と多孔性半導体層への色素の担持（吸着）を同時に行うことができる。

【0037】色素としては、前述の色素が挙げられ、インターロック基を有する構造のものが好ましい。これらの中でも、キサンテン系色素、トリフェニルメタン系色素、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ポリフィリン色素、ポリピリジン金属錯体色素などが好ましい。

【0038】硝酸塩溶液が硝酸亜鉛水溶液である場合、その濃度は、0.01～1モル／リットル程度が好ましく、0.1～0.5モル／リットルが特に好ましい。また、色素の濃度としては、 $1 \times 10^{-4}$ ～ $1 \times 10^{-1}$ モル／リットルが好ましく、 $3 \times 10^{-5}$ ～ $6 \times 10^{-1}$ モル／リットルが特に好ましい。また、硝酸塩の溶媒は、水と有機溶剤の混合溶剤であってもよい。

【0039】次に、硝酸亜鉛を用いた電気化学反応について説明する。硝酸亜鉛水溶液と色素の混合溶液に、透明導電膜が形成された基板、対極および参照電極を浸漬し、電解電位を印加することにより、下記の反応式により透明導電膜上に酸化亜鉛が形成される。



【0040】電気化学反応は、電解電位－0.7～－1.3V（vs. SCE）の範囲で行われるのが好ましい。電解電位が上記の範囲よりも高い場合には、反応が起こらず、また低い場合には、亜鉛メッキが起こるので好ましくない。

【0041】また、電気化学反応は、反応温度0～100℃の範囲で行われるのが好ましい。反応温度が上記の範囲よりも高温の場合には、成長速度が速くなり基板との付着性が悪くなるので好ましくない。また、反応温度が上記の範囲よりも低温の場合には、反応が起こらないので好ましくない。

【0042】電気化学反応の方式は、酸化第一銅の形成と同様に、2極式および3極式のいずれであってもよく、3極式の場合に用いる参照電極としては、酸化第一銅の形成において例示したものが挙げられる。また、用

いる対極としては、亜鉛金属が好ましい。

【0043】上記の反応式に示すとおり、酸化亜鉛の形成は硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元に伴う塩基生成によるものである。この生成過程において、溶液中に色素が混在する場合、酸化亜鉛の表面のOH基と色素の官能基（スルホン酸基含有のフタロシアニン系色素）の化学吸着により、酸化亜鉛が成長すると共に色素分子の修飾を受ける。ここで、色素の吸着は、酸化亜鉛の（002）面に対して優先的に起こる。この結果、酸化亜鉛は（002）面の成長が抑制され、（100）方向に成長する。このようにして、色素を担持した酸化亜鉛の多孔性半導体層の作製が可能となる。（Chem. Mater. 1999, 11, 2657～2667参照）

【0044】

【実施例】本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、これらの実施例により本発明が限定されるものではない。

【0045】（実施例1）本発明の実施例1を図1に基づいて説明する。図1（a）～（c）および図2（d）～（f）は、本発明の太陽電池の作製工程を示す概略断面図である。1はガラス基板、2は透明導電膜、3は（硝酸亜鉛＋エオシンY色素）溶液、4はエオシンY色素、5は容器、6は亜鉛対極、7はSCE（飽和甘コウ電極）、8はポテンシオスタット、9は酸化亜鉛、10は（硫酸銅＋乳酸）溶液、11は銅棒対極、12は酸化第一銅、13は容器を示す。（a）～（f）は作製手順を追って示す。

【0046】10mm×10mmのガラス基板1上にSnO<sub>2</sub>透明導電膜2を形成した（図1（a））。次いで、SnO<sub>2</sub>透明導電膜2にリード線を取り付け、ポテンシオスタット8の作用極に接続し、その対極には亜鉛対極6からのリード線を接続し、参照電極としてSCE（飽和甘コウ電極）7をリファレンスに接続した。これらをガラス製の非導電性容器5に設置した。この容器5に、0.1モル／リットルの硝酸亜鉛水溶液にエオシンY色素4を5.5×10<sup>-1</sup>モル／リットルで分散させた水溶液3を入れた（図1（b））。

【0047】容器5内を70℃に設定し、安定化電源（図示しない）により電解電位－0.7V（vs. SCE）を60分間印加した。この電解反応により、SnO<sub>2</sub>透明導電膜2上に、エオシンY色素4を担持した酸化亜鉛6の多孔性半導体層が形成された（図1（c））。次いで、これを約150℃に設定した乾燥器に30分間放置して、多孔性半導体層を乾燥させた（図2（d））。

【0048】次いで、SnO<sub>2</sub>透明導電膜2にリード線を取り付け、ポテンシオスタット8の作用極に接続し、その対極には銅棒対極11からのリード線を接続し、参照電極としてSCE（飽和甘コウ電極）7をリファレンスに接続した。これらをガラス製の非導電性容器13に

設置した。この容器 13 に、0.4 モル／リットルの硫酸銅水溶液に乳酸を 3 モル／リットルで溶解させた水溶液を入れた (図 2 (e))。

【0049】容器 13 内を 65℃ に設定し、安定化電源 (図示しない) により電解電位 -0.4 V (vs. SCE) を 60 分間印加した。この電解反応により、エオシン Y 色素 4 を担持した酸化亜鉛 6 の多孔性半導体層上に、キャリア輸送層として酸化第一銅 12 が形成された (図 2 (f))。

【0050】その後、対向電極として、酸化第一銅 12 上にスパッタリング法により金を約 500 nm 程度の膜厚で成膜して、太陽電池を完成した。得られた太陽電池を測定条件: AM-1.5 で評価したところ、短絡電流値 8.9 mA/cm<sup>2</sup>、開放電圧値 0.51 V、フィルファクター 0.62、変換効率 2.8% であった。

【0051】(実施例 2) 実施例 2 では、基板上に半導体粒子を含有する懸濁液を塗布し、乾燥および焼成する方法により多孔性半導体層を形成し、多孔性半導体層に酸化第一銅溶液を滴下する方法によりキャリア輸送層となる酸化第一銅を形成して、太陽電池の作製した。

【0052】多孔性半導体層となる酸化チタン膜の形成用塗液を次のように調製した。市販の酸化チタン粒子 (テイカ株式会社製、商品名: AMT-600、アナターゼ型結晶、平均粒径 30 nm、比表面積 50 m<sup>2</sup>/g) 4.0 g とジエチレングリコールモノメチルエーテル 20 ml とをガラスビーズを使用して、ペイントシェイカーで 6 時間分散させ、酸化チタン膜の形成用塗液 (懸濁液) を得た。

【0053】得られた酸化チタン膜の形成用塗液を、ドクターブレードを用いて膜厚 10 μm 程度、面積 10 mm × 10 mm 程度になるように、ガラス基板上に形成された SnO<sub>2</sub> 透明導電膜上に塗布した。これを 100℃ で 30 分間予備乾燥した後、460℃、酸素雰囲気中で 40 分間焼成し、膜厚 8 μm 程度の酸化チタン膜を得た。

【0054】次に、ルテニウム色素 (Solaronix 社製、商品名: Ruthenium 535) を濃度 4 × 10<sup>-4</sup> モル／リットルで無水エタノールに溶解して、吸着用色素溶液を調製した。得られた吸着用色素溶液に、透明導電膜と酸化チタン膜を具備したガラス基板を約 4 時間浸漬し、酸化チタン膜に色素を浸透、吸着させた。その後、ガラス基板を無水エタノールで数回洗浄し、約 60℃ で約 20 分間乾燥させた。

【0055】次に、酸化第一銅を濃度 20 wt% になるようにアセトニトリルに加え、超音波分散機で約 10 分間分散させて、酸化第一銅の分散溶液を得た。色素を吸着させた酸化チタン膜を具備する基板を約 150℃ に加熱したホットプレート上に設置し、酸化チタン膜上に酸化第一銅の分散溶液を滴下し、約 1 分間放置して、分散溶液を乾燥させた。この滴下～乾燥の工程を 20 回繰り返して、図 3 に示すような酸化第一銅からなるキャリア

輸送層を形成した。但し、図 3 の層構成は、透明導電膜が ITO であり、多孔性半導体層がエオシン Y 色素 4 を担持した酸化亜鉛である。次いで、上記作製物を 150℃、窒素雰囲気中で 30 分間アニールした。

【0056】その後、実施例 1 と同様にして、対向電極を成膜し、太陽電池を完成した。実施例 1 と同様にして、得られた太陽電池を測定条件: AM-1.5 で評価したところ、短絡電流値 9.2 mA/cm<sup>2</sup>、開放電圧値 0.48 V、フィルファクター 0.53、変換効率 2.34% であった。

【0057】(実施例 3) 多孔性半導体層となる酸化チタン膜を下記のようにして形成する以外は、実施例 1 および実施例 2 と同様にして、太陽電池を作製した。

【0058】Ti(OPr)<sub>3</sub> 溶液 5 ml、イソプロピルアルコール 10 ml、酢酸 5.5 ml および水 3 ml からなる混合溶液を調製した。さらに、この混合溶液に市販の酸化チタン粒子 (日本アエロジル株式会社製、商品名: P-25、平均粒径 21 nm、比表面積 50 m<sup>2</sup>/g) 0.6 g を加え、超音波分散機で 10 分間分散させ、酸化チタン膜の形成用塗液を得た。

【0059】次いで、SnO<sub>2</sub> 透明導電膜を形成したガラス基板を約 140℃ に加熱したホットプレート上に設置し、スプレー法で SnO<sub>2</sub> 透明導電膜上に酸化チタン膜の形成用塗液を塗布した。塗布後、ガラス基板をホットプレート上に約 15 分間放置して、酸化チタン膜の形成用塗液を乾燥させた。次に、得られた塗膜を 450℃、空気中で 3 分間焼結させて、酸化チタンからなる多孔性半導体層を得た。続いて、実施例 2 と同様にして、多孔性半導体層に色素を吸着させた。

【0060】次に、実施例 1 と同様にして、多孔性半導体層に酸化第一銅からなるキャリア輸送層を形成し、対向電極を成膜し、太陽電池を完成した。実施例 1 と同様にして、得られた太陽電池を測定条件: AM-1.5 で評価したところ、短絡電流値 9.1 mA/cm<sup>2</sup>、開放電圧値 0.49 V、フィルファクター 0.59、変換効率 2.63% であった。

【0061】

【発明の効果】透明基板の表面に形成された透明導電膜と導電性基板との間に、色素が吸着された多孔性半導体層とキャリア輸送層とを有する本発明の太陽電池は、キャリア輸送層が無機系材料の酸化第一銅により構成される。したがって、従来の液体およびゲルなどの凝固体により構成されたキャリア輸送層を有する太陽電池と比較して、長期信頼性が高くなる。また、本発明の太陽電池の作製方法では、すべての工程に電気化学反応を用いることができるため、温度の耐久性が低いフレキシブルプラスチック基板などの利用が可能となり、様々な形状に適合できる太陽電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の色素増感型太陽電池の作製工程を示す

11

12

概略断面図である（(a)～(c)）。

【図2】本発明の色素増感型太陽電池の作製工程を示す概略断面図である（(d)～(f)）。

【図3】本発明の色素増感型太陽電池の断面図である。

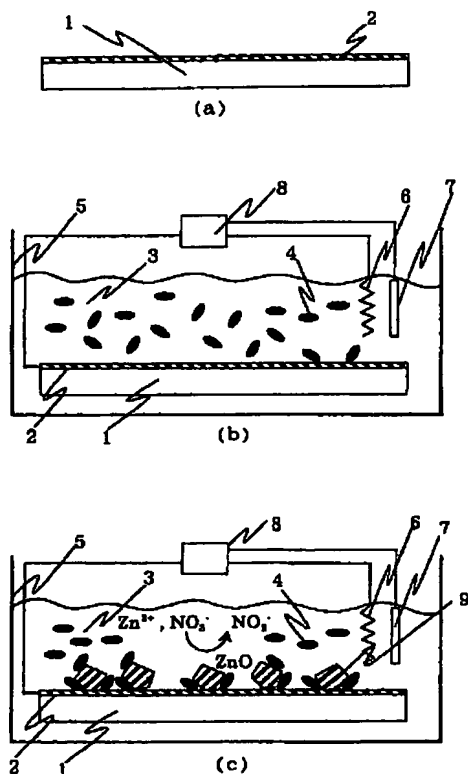
【図4】従来の色素増感型太陽電池の層構成を示す要部の概略断面図である。

【符号の説明】

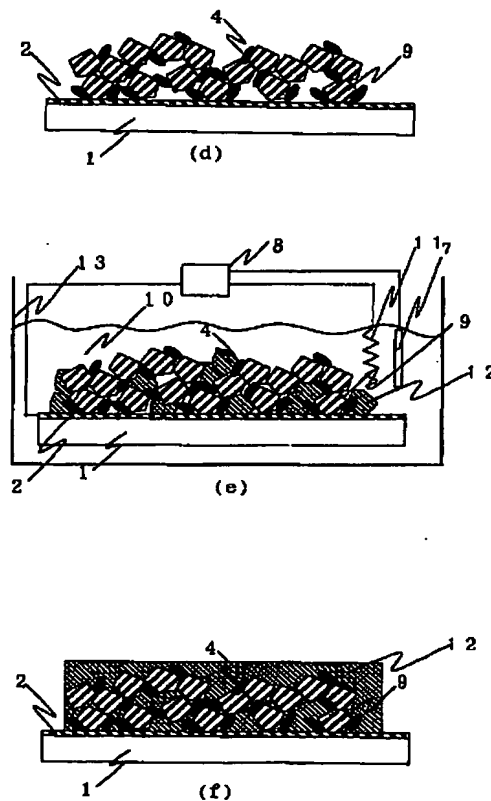
- 1 ガラス基板
- 2 透明導電膜
- 3 （硝酸亜鉛+エオシンY色素）溶液
- 4 エオシンY色素
- 5、13 容器
- 6 亜鉛対極

- 7 SCE（飽和甘コウ電極）
- 8 ポテンシオスタット
- 9 酸化亜鉛
- 10 （硫酸銅+乳酸）溶液
- 11 銅棒対極
- 12 酸化第一銅
- 31 透明支持体
- 32 透明導電体
- 33 多孔性半導体層
- 10 34 電解液
- 35 対極
- 36 白金
- 37 エポキシ樹脂（エポキシ封止剤）

【図1】



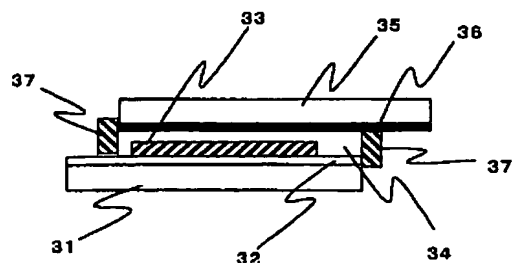
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 吉田 司

岐阜県岐阜市南鏡島 4 - 29 - 1 ライオン  
ズガーデン南鏡島501

Fターム(参考) 5F051 AA14 AA20 FA03 FA06 GA03  
5H032 AA06 AS16 BB05 BB07 CC11  
EE02 EE04 EE16 HH06 HH08



【0125】この無機増感剤としては、特に限定されないが、例えば、クロム、バナジウム、ニッケル、鉄、マンガン、銅、亜鉛、ニオブ、またはこれらの酸化物等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0126】また、無機増感剤の含有量としては、特に限定されないが、例えば、酸化チタン粉末1gに対して、0.1~2.5 $\mu\text{mol}$ 程度であるのが好ましく、0.5~2.0 $\mu\text{mol}$ 程度であるのがより好ましい。

【0127】なお、酸化チタン粉末がアナターゼ型の二酸化チタン粉末を含有し、アナターゼ型の二酸化チタンの結晶構造がルチル型へ転移するのを防止したい場合には、焼結助剤を添加するようにする。

【0128】焼結助剤としては、融点が900℃以下の金属酸化物であるのが好ましい。この金属酸化物としては、特に限定されないが、例えば、三酸化モリブデン、三酸化ニビスマス、酸化鉛、酸化パラジウム、三酸化ニアンチモン、二酸化テルル、三酸化ニタリウム等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0129】この場合、焼結助剤と酸化チタン粉末との配合比としては、特に限定されないが、例えば、体積比で1:99~40:60程度であるのが好ましく、5:95~20:80程度であるのがより好ましい。

【0130】これにより、膜状体を、900℃以下の温度で焼成（焼結）できるので、二酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型からルチル型へ転移するのをより確実に防止（抑制）することができる。

【0131】〔受光層4の形成〕

<C5> 前記工程<A5>と同様の工程を行った後、膜状体を、例えば、大気、窒素ガス、または各種不活性ガス、真空、減圧状態（例えば、 $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ Torr}$ ）のような非酸化性雰囲気中で焼成（焼結）する。このときの焼成条件としては、例えば、次のようにすることができる。

【0132】① 酸化チタン粉末がアナターゼ型の二酸化チタン粉末を含有しない場合、もしくは、二酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型からルチル型へ転移することを想定している場合、好ましくは温度1000~1200℃程度で0.5~10時間程度とされる。

【0133】② 二酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型からルチル型へ転移することを想定していない（防止したい）場合、好ましくは温度900℃以下程度で1~26時間程度とされる。

【0134】なお、この場合、前記工程<A5>における熱処理（例えば、焼成等）は、この原子置換法による焼成で兼用することもできる。

【0135】また、このような原子置換法は、酸化チタン粉末の調製前に、ルチル型の二酸化チタン粉末および／またはアナターゼ型の二酸化チタン粉末に施すように

してもよいし、酸化チタン粉末の調製後に、かかる酸化チタン粉末に施すようにしてもよい。なお、これらの場合、本工程<C5>における原子置換法による焼成は、省略することができる。

【0136】<C6> 必要に応じて、前記工程<A6>と同様の工程を行う。

<C7> 次に、前記工程<A7>と同様の工程を行う。

【0137】<2D>：金属含有法

〔酸化チタン粉末の調製〕

<D0> ルチル型の二酸化チタン粉末とアナターゼ型の二酸化チタン粉末とを所定の配合比（アナターゼ型の二酸化チタン粉末のみ、ルチル型の二酸化チタン粉末のみの場合も含む）にて、配合し混合しておく。

【0138】なお、これらの二酸化チタン粉末の表面付近には、金および白金の少なくとも一方が含有（担持）されている。これは、例えば、二酸化チタン粉末に対して、真空中で物理的吸着法を用いること、溶液中で無電解メッキ法（湿式メッキ法）を用いること等により行うことができる。

【0139】〔塗布液（基材材料）の調製〕

<D1>~<D4> 前記工程<A1>~<A4>と同様の工程を行う。

【0140】〔受光層4の形成〕

<D5> 前記工程<A5>と同様の工程を行う。

【0141】<D6> 必要に応じて、前記工程<A6>と同様の工程を行う。

<D7> 次に、前記工程<A7>と同様の工程を行う。

以上のような工程を経て、受光層4が得られる。

【0142】<3> 一方、例えば白金等からなる第3の電極6の上面に、第2の電極5を形成する。

【0143】第2の電極5は、例えばCuI等を溶媒に溶解または懸濁（分散）した第2の電極5の材料を、第3の電極6の上面に、例えば、ディッピング、ドクターブレード、スピンコート、刷毛塗り、スプレー塗装、ロールコーター等の各種塗布法により、塗布・乾燥した後、熱処理を施すことにより形成することができる。この熱処理条件としては、好ましくは温度50~300℃程度、1分~1時間程度、より好ましくは温度70~180℃程度、5分~30分程度とされる。また、塗布・乾燥の操作を複数回行って積層するようにしてもよいし、熱処理の操作も繰り返すようにしてもよい。

【0144】この溶媒としては、特に限定されないが、例えば、アセトニトリル、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール等の有機溶剤、あるいは、各種水等の1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

<4> 次に、基板2、第1の電極3および受光層4の積層体と、第2の電極5および第3の電極6の積層体と

を、受光層4と第2の電極5とを接触するようにして接合する。以上のような工程を経て、太陽電池1が製造される。

【0145】なお、太陽電池1では、受光層4の上面に第2の電極5、第3の電極6を順次、積層して製造するようにしてもよい。

【0146】＜第2実施形態＞次に、本発明の太陽電池の第2実施形態について説明する。

【0147】図6は、本発明の太陽電池の第2実施形態を示す断面図、図7は、第2実施形態の太陽電池における受光層の受光面付近の断面を示す拡大図である。

【0148】以下、図6に示す太陽電池10について、前記第1実施形態の太陽電池1との相違点について説明し、同様の事項については、その説明を省略する。

【0149】図6に示す太陽電池10は、第1の基板20と、第1の基板20の上面に設置された第1の電極30と、第1の電極30の上面に設置された受光層40と、受光層40を囲むようにして設置され、その内部に収納空間80を有する壁部（壁部材）90と、壁部90を介して受光層40と対向して設置された第2の電極50と、第2の電極50の上面に設置された第2の基板70と、収納空間80内に収納された電解質溶液（液体状の電解質）81とを有している。

【0150】以下、各構成要素について説明する。第1の基板20は、第1の電極30の支持部材であり、平板状の部材で構成されている。

【0151】本実施形態の太陽電池10では、図6に示すように、第1の基板20および後述する第1の電極30側から、光を入射させて（照射して）使用するものである。このため、第1の基板20および第1の電極30は、それぞれ、好ましくは実質的に透明（無色透明、着色透明または半透明）とされる。これにより、光を受光層40の受光面に効率よく到達させることができる。

【0152】この第1の基板20および後述する第2の基板70としては、それぞれ、例えば、各種ガラス材料、各種セラミックス材料、各種プラスチック材料、ポリカーボネート（PC）のような樹脂材料、または、アルミニウムのような金属材料等の1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0153】第1の基板20および第2の基板70の厚さ（平均）としては、それぞれ、材料、用途等により適宜設定され、特に限定されないが、例えば、次のようにすることができる。

【0154】第1の基板20および第2の基板70をガラス材料（硬質材料）で構成する場合、その厚さとしては、それぞれ、0.1～1.5mm程度であるのが好ましく、0.8～1.2mm程度であるのがより好ましい。

【0155】また、第1の基板20および第2の基板70をポリエチレンテレフタレート（PET）のようなフ

レキシブル素材（可撓性材料）で構成する場合、その厚さとしては、それぞれ、0.5～150μm程度であるのが好ましく、10～75μm程度であるのがより好ましい。なお、この第1の基板20は、必要に応じて省略することもできる。

【0156】第1の基板20の上面には、層状（平板状）の第1の電極30が設置されている。この第1の電極30は、後述する受光層40で発生した電子を捕捉し、外部回路100へ伝達する。すなわち、第1の電極30は、陰極を構成する。

【0157】この第1の電極30の構成材料としては、例えば、インジウムティンオキシド（ITO）、フッ素ドープした酸化錫（FTO）、酸化インジウム（IO）、酸化錫（SnO<sub>2</sub>）のような金属酸化物、アルミニウム、ニッケル、クロム、白金、銀、金、銅、モリブデン、チタン、タンタルのような金属またはこれらを含む合金等の1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0158】第1の電極30の厚さ（平均）としては、材料、用途等により適宜設定され、特に限定されないが、例えば、次のようにすることができる。

【0159】第1の電極30を前記の金属酸化物（透明伝導性金属酸化物）で構成する場合、その厚さとしては、0.05～5μm程度であるのが好ましく、0.1～1.5μm程度であるのがより好ましい。

【0160】また、第1の電極30を前記の金属またはこれらを含む合金で構成する場合、その厚さとしては、0.01～1μm程度であるのが好ましく、0.03～0.1μm程度であるのがより好ましい。

【0161】第1の電極30の上面には、受光層40が設置されている。この受光層40は、前記第1実施形態の受光層4と同様の構成とすることができる。

【0162】また、第1の電極30の上面には、受光層40を囲むように、壁部90が立設されている。この壁部90の内部には、受光層40と後述する第2の電極50とで収納空間80が画成され、後述する電解質溶液81が収納されている。

【0163】この壁部90は、太陽電池10の側面を気密的に封止する封止部材としての機能を有し、また、第1の電極30と第2の電極50との間隔（距離）を一定に保持するスペーサとしても機能する。

【0164】壁部90にスペーサとしての機能を持たせた場合には、太陽電池10では、その強度を保持すること、特に、少なくとも受光層40および電解質溶液81（電解質）の変形を防止することができる。このため、太陽電池10では、電解質溶液81のイオン伝導状態を好適なものとすることができ、その結果、発電効率（光電変換効率）をより向上することができる。

【0165】壁部90の幅（平均）、すなわち、図6中の横方向の長さは、特に限定されないが、例えば、0.

1～10mm程度であるのが好ましく、0.5～5mm程度であるのがより好ましい。

【0166】壁部90の高さ(平均)、すなわち、図6中の縦方向の長さ(厚さ)は、特に限定されないが、例えば、0.001～1.0mm程度であるのが好ましく、0.01～0.1mm程度であるのがより好ましい。

【0167】このような壁部90は、絶縁材料で構成されている。この絶縁材料としては、例えば、ポリカーボネート、紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂のような各種樹脂材料、各種ガラス材料、各種快削性セラミックス材料等のうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。特に、壁部90にスペーサとしての機能を持たせる場合には、より強度に優れるという点において、前記材料の中でも、ポリカーボネート、各種ガラス材料を用いるのが好ましい。

【0168】また、壁部90を、例えば、低融点ガラスのような紫外線に耐性を有する材料で構成した場合には、光の照射に伴う壁部90の経時的な変質、劣化を防止することができ、太陽電池10では、電解質溶液81の液漏れをより確実に防止して耐久性をより向上させることができる。

【0169】なお、このような観点からは、壁部90を前記第1の基板20または後述する第2の基板70と一体的に形成するようにしてもよい。

【0170】壁部90の上面には、受光層40に対向して第2の電極50が設置されている。この第2の電極50は、外部回路100を介して供給された電子を、後述する電解質溶液81に付与する。すなわち、第2の電極50は、陽極を構成する。

【0171】この第2の電極50の構成材料としては、前記第1の電極30で挙げたものと同様のものを用いることができる。

【0172】第2の電極50の厚さ(平均)としては、材料、用途等により適宜設定され特に限定されない。

【0173】第2の電極50の上面には、平板状の第2の基板70が設置されている。この第2の基板70は、第2の電極50の支持部材である。なお、この第2の基板70は、必要に応じて省略することもできる。

【0174】収納空間80内には、電解質として、電解質溶液81が収納されている。この電解質溶液81としては、特に限定されないが、例えば、 $I/I_2$ 系、 $Br/Br_2$ 系、 $Cl/Cl_2$ 系、 $F/F_2$ 系のようなハロゲン系、キノン/ヒドロキノン系等のレドックス電解質(酸化還元物質：電解質成分)の1種または2種以上を組み合わせたものを、例えば各種水、アセトニトリル、エチレンカーボネート、炭酸プロピレン、ポリエチレングリコール等の溶媒(または、これらの混合溶媒)に溶解したものをを用いることができる。これらの中でも、電

解質溶液81としては、特に、ヨウ素溶液( $I/I_2$ 系溶液)が好ましく用いられる。より具体的には、電解質溶液81は、例えば、ヨウ素およびヨウ化カリウムをエチレングリコールに溶解した溶液、ジメチルヘキシルイミダゾリウム、ヨウ素およびヨウ化リチウムを所定量のTertiary-butylpyridineが添加されたアセトニトリルに溶解した溶液、Iodolyte TG50(Solaronics社製)、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムイオダイド等を用いることができる。

【0175】電解質溶液81中の電解質成分の濃度(含有量)としては、特に限定されないが、例えば、0.1～25wt%程度であるのが好ましく、0.5～15wt%程度であるのがより好ましい。

【0176】また、電解質溶液81の液量としては、特に限定されず、例えば、製造する太陽電池10の寸法、電解質溶液81中の電解質成分の濃度等により適宜設定することができる。

【0177】このような太陽電池10では、受光層40に、光が入射すると、この受光層40(基材41および色素42)において、電子が励起され、電子と正孔とが発生する。また、受光層40と電解質溶液81との界面に発生しているバンドの曲がりによって、電子が前記界面と反対側の方向に押しやられ、電解分離が起こる。

【0178】そして、電子は、第1の電極30および外部回路100を介して、対極の第2の電極50に集まる。この電子は、電解質溶液81としてヨウ素溶液を用いる場合、電解質溶液81中のヨウ素を還元して、 $I^-$ の形にする。

【0179】この $I^-$ (還元体)は、電解質溶液81中を拡散して、受光層40の表面(受光面)に達すると、受光層40(基材41および色素42)の表面に残存している正孔に電子を奪い取られて(酸化され)、 $I_2$ (酸化体)の形になる。これにより、電流のループが完結するようになる。

【0180】なお、 $I_2$ は、電解質溶液81中を拡散移動して、第2の電極50に戻り、電子をもらって還元されるという行動を繰り返す。

【0181】この太陽電池10では、受光層40の基材41に導電性向上処理が施されているので、色素42で発生した電子は、効率よく第1の電極30に受け渡される。また、受光層40が多孔質なものであることにより、図7に示すように、受光層40への光の照射面積および受光層40と電解質溶液81との接触面積を大きくすることができる。このようなことから、太陽電池10では、優れた発電効率(光電変換効率)が得られる。このような太陽電池10は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0182】まず、それぞれ、例えば石英ガラス等で構成された第1の基板20と第2の基板70とを用意する。これらの第1の基板20および第2の基板70に

は、厚さが均一で、たわみのないものが好適に用いられる。

【0183】<1'> まず、第1の電極30を第1の基板20の上面に、また、第2の電極50を第2の基板70の上面に、それぞれ、形成する。

【0184】第1の電極30は、例えばITO等で構成される第1の電極30の材料を、例えば、蒸着法、スパッタリング法、印刷法等を用いることにより、形成することができる。

【0185】また、第2の電極50は、例えば白金等で構成される第2の電極50の材料を、例えば、蒸着法、スパッタリング法、印刷法等を用いることにより、形成することができる。

【0186】<2'> 次に、受光層40を第1の電極30の上面に形成する。これは、前記第1実施形態の受光層4と同様にして形成することができる。

【0187】<3'> 次に、受光層40と第2の電極50との間に電解質溶液81を封入して、太陽電池10を完成する。

【0188】まず、受光層40の外縁部(周囲)を、例えばポリカーボネート等からなる壁部90の材料で囲む。次いで、この内部に、例えばヨウ素溶液等の電解質溶液81を供給する。

【0189】次に、受光層40と第2の電極50とが対向するように、第1の基板20と第2の基板70とを配置、積層して、電解質溶液81を封入する。この後、壁部90の材料を固化(硬化)させる。以上のような工程を経て、太陽電池10が製造される。

【0190】なお、本実施形態では、壁部90は、受光層40および電解質溶液81(電解質)の全周を覆うような構成であったが、これに代わり、例えば、壁部90を、受光層40および電解質溶液81の周囲に所定間隔において配設し、これら間隙を封止部材で封止するような構成とすることもできる。

【0191】また、本実施形態では、第1の基板20側から光を入射させて使用する場合について示したが、これに限定されず、第2の基板70(電解質溶液81)側から光を入射させて使用することができることは、言うまでもない。

【0192】また、電解質として、電解質溶液(液体状の電解質)81に代わり、固体状の電解質あるいはゲル状の電解質を用いることもできる。

【0193】また、第1の電極(陰極)30と受光層40との間には、電解質溶液81が第1の電極30に接触するのを防止または抑制する機能を有するバリア層を設けてもよい。

【0194】以上、本発明の受光層および太陽電池を図示の各実施形態に基づいて説明したが、本発明は、これらに限定されるものではない。太陽電池を構成する各部は、同様の機能を発揮し得る任意の構成のものと置換す

ることができる。

【0195】また、本発明の太陽電池は、前記第1および第2実施形態のうちの、任意の2以上の構成を組み合わせたものであってもよい。

【0196】

【実施例】次に、本発明の具体的実施例について説明する。

【0197】(実施例1) 次のようにして、図1に示す太陽電池を製造した。

【0198】まず、寸法：縦100mm×横130mm×厚さ1.0mmの石英ガラス基板を用意した。次に、この石英ガラス基板を85℃の洗浄液(硫酸と過酸化水素水との混合液)に浸漬して洗浄を行い、その表面を清浄化した。

【0199】-1- この石英ガラス基板の上面に、蒸着法により、寸法：縦100mm×横130mm×厚さ1μmのITO電極(第1の電極)を形成した。

【0200】-2- 次に、形成したITO電極の上面に、寸法：縦100mm×横100mm×厚さ10μmの受光層を形成した。これは、次のようにして行った。

【0201】[酸化チタン粉末の調製] ルチル型の二酸化チタン粉末と、アナターゼ型の二酸化チタン粉末との混合物からなる酸化チタン粉末を用意した。なお、酸化チタン粉末の平均粒径は、40nmであり、ルチル型の二酸化チタン粉末とアナターゼ型の二酸化チタン粉末との配合比は、重量比で60:40とした。

【0202】かかる酸化チタン粉末に、水素雰囲気中で、1000℃で0.5時間、熱処理を行うことにより酸素欠陥形成法を施した。

【0203】[塗布液(基材材料)の調製] まず、調製した酸化チタン粉末50gを、蒸留水100mLに懸濁した。

【0204】次に、かかる懸濁液に硝酸(安定化剤)50mLを添加し、メノウ製の乳鉢内で十分に混練した。

【0205】次いで、かかる懸濁液に蒸留水100mLを加えてさらに混練した。この蒸留水の添加により、硝酸と水との配合比が、最終的に20:80(体積比)となるようにした。なお、このとき、懸濁液の粘度は、5cpsであった。

【0206】次いで、かかる懸濁液に、非イオン性の界面活性剤(ICN Biomedical社製、「Triton-X 100」)を最終濃度が3wt%になるように添加して混練した。これにより、塗布液(基材材料)を調製した。

【0207】[受光層の形成] ITO電極の上面に、基材材料をディッピング(塗布法)により塗布した後、温度300℃で2時間、焼成(熱処理)を行うことにより基材を得た。

【0208】次いで、石英ガラス基板、ITO電極および基材の積層体を、カーボンブラック(無機顔料)を懸濁したエタノールに浸漬させた後、自然乾燥により、エ

タノールを揮発し、さらに、80℃、0.5時間、クリーンオープンで乾燥した後、一晚放置した。これにより、カーボンブラックが基材の外面および孔の内面に吸着した受光層を得た。

【0209】なお、得られた受光層は、空孔率が32%、受光面の表面粗さRaが0.44μmであった。

【0210】-3- 一方、寸法：縦100mm×横100mm×厚さ0.1mmの白金電極（第3の電極）の上面に、CuIのアセトニトリル溶液を滴下して、80℃で0.5時間、熱処理を繰り返し施すことにより、寸法：縦100mm×横100mm×厚さ0.1mmのCuI電極（第2の電極）を形成した。

【0211】-4- 次いで、石英ガラス基板、ITO電極および受光層の積層体と、CuI電極および白金電極の積層体とを、受光層とCuI電極とを接触するようにして接合した。

【0212】（実施例2）酸化チタン粉末に代わり、膜状体に酸素欠陥形成法を施したこと以外は、前記実施例1と同様にして受光層を得て、図1に示す太陽電池を製造した。

【0213】なお、膜状体に酸素欠陥形成法を施すため、酸化チタン粉末への酸素欠陥形成法による熱処理は省略した。

【0214】〔受光層の形成〕前記実施例1と同様にして膜状体を形成し、次いで、かかる膜状体に、水素雰囲気中で、1000℃で0.5時間、熱処理（酸素欠陥形成法）を行うことにより基材を得た。

【0215】次いで、カーボンブラックを基材の外面および孔の内面に吸着させ受光層を得た。

【0216】なお、得られた受光層は、空孔率が30%、受光面の表面粗さRaが0.40μmであった。

【0217】（実施例3）酸素欠陥形成法に代わり、原子置換法を用いたこと以外は、前記実施例1と同様にして受光層を得て、図1に示す太陽電池を製造した。

【0218】なお、原子置換法を用いるため、酸化チタン粉末への酸素欠陥形成法による熱処理は省略した。

【0219】〔塗布液（基材材料）の調製〕前記実施例1と同様にして塗布液（基材材料）を調製した。この塗布液に三酸化ニクロム（無機増感剤）と三酸化モリブデン（焼結助剤）とを混合した。なお、三酸化ニクロムおよび三酸化モリブデンの含有量または配合比は、以下の通りである。

【0220】＜三酸化ニクロム＞ 酸化チタン粉末1gに対して、0.9μmol  
＜三酸化モリブデン＞ 酸化チタン粉末：三酸化モリブデン＝90：10（体積比）

【0221】〔受光層の形成〕前記実施例1と同様にして膜状体を形成し、次いで、かかる膜状体を、大気中で、800℃で3時間焼成することにより基材を得た。

【0222】次いで、カーボンブラックを基材の外面お

よび孔の内面に吸着させ受光層を得た。

【0223】なお、得られた受光層は、空孔率が32%、受光面の表面粗さRaが0.42μmであった。

【0224】（実施例4）酸素欠陥形成法に代わり、金属含有法を用いたこと以外は、前記実施例1と同様にして受光層を得て、図1に示す太陽電池を製造した。

【0225】〔酸化チタン粉末の調製〕金を表面付近に含有するルチル型の二酸化チタン粉末と、金を表面付近に含有するアナターゼ型の二酸化チタン粉末との混合物からなる酸化チタン粉末を用意した。なお、酸化チタン粉末の平均粒径は、40nmであり、ルチル型の二酸化チタン粉末とアナターゼ型の二酸化チタン粉末との配合比は、重量比で60：40とした。

【0226】〔受光層の形成〕前記実施例1と同様にして基材を得た。なお、基材中の金の含有量は、0.5wt%であった。

【0227】次いで、カーボンブラックを基材の外面および孔の内面に吸着させ受光層を得た。

【0228】なお、得られた受光層は、空孔率が34%、受光面の表面粗さRaが0.45μmであった。

【0229】（実施例5）次のようにして、図6に示す太陽電池を製造した。

【0230】まず、寸法：縦110mm×横130mm×厚さ1.0mmの2枚の石英ガラス基板（第1の基板および第2の基板）を用意した。次に、これらの石英ガラス基板を85℃の洗浄液（硫酸と過酸化水素水との混合液）に浸漬して洗浄を行い、その表面を清浄化した。

【0231】-1'- これらの石英ガラス基板の上面に、それぞれ、蒸着法により、寸法：縦110mm×横130mm×厚さ1μmのITO電極（第1の電極）、白金電極（第2の電極）を形成した。

【0232】-2'- 次に、形成したITO電極の上面に、寸法：縦100mm×横100mm×厚さ10μmの受光層を形成した。これは、前記実施例1と同様にして行った。

【0233】なお、得られた受光層は、空孔率が33%、受光面の表面粗さRaが0.45μmであった。

【0234】-3'- この受光層の周囲を、ポリカーボネート（壁部の材料）で囲み、この内部に、ヨウ素溶液（電解質溶液）0.5mLを供給した。

【0235】なお、このヨウ素溶液は、ヨウ素およびヨウ化リチウム（電解質成分）を、エチレングリコールに、それぞれ、0.6wt%、3.5wt%となるように溶解して用いた。

【0236】次いで、受光層と白金電極とが対向するように、石英ガラス基板同士を配置、積層した後、ポリカーボネートを固化させた。

【0237】（実施例6）図6に示す太陽電池を前記実施例5と同様にして製造した。なお、受光層は、前記実施例2と同様にして形成した。

【0238】なお、得られた受光層は、空孔率が32%、受光面の表面粗さRaが0.43 $\mu$ mであった。

【0239】（実施例7）図6に示す太陽電池を前記実施例5と同様にして製造した。なお、受光層は、前記実施例3と同様にして形成した。

【0240】なお、得られた受光層は、空孔率が33%、受光面の表面粗さRaが0.44 $\mu$ mであった。

【0241】（実施例8）図6に示す太陽電池を前記実施例5と同様にして製造した。なお、受光層は、前記実施例4と同様にして形成した。なお、基材中の金の含有量は、0.5wt%であった。

【0242】また、得られた受光層は、空孔率が31%、受光面の表面粗さRaが0.42 $\mu$ mであった。

【0243】（比較例1）酸素欠陥形成法（導電性向上処理）を省略したこと以外は、前記実施例1と同様にして受光層を得て、図1に示す太陽電池を製造した。

【0244】なお、得られた受光層は、空孔率が32%、受光面の表面粗さRaが0.44 $\mu$ mであった。

【0245】（比較例2）酸素欠陥形成法（導電性向上処理）を省略したこと以外は、前記実施例5と同様にして受光層を得て、図6に示す太陽電池を製造した。

【0246】なお、得られた受光層は、空孔率が33%、受光面の表面粗さRaが0.45 $\mu$ mであった。

【0247】（比較例3）基材への色素の吸着（担持）を省略したこと以外は、前記実施例1と同様にして受光層を得て、図1に示す太陽電池を製造した。

【0248】なお、得られた受光層は、空孔率が31

%、受光面の表面粗さRaが0.42 $\mu$ mであった。

【0249】（比較例4）基材への色素の吸着（担持）を省略したこと以外は、前記実施例5と同様にして受光層を得て、図6に示す太陽電池を製造した。

【0250】なお、得られた受光層は、空孔率が32%、受光面の表面粗さRaが0.44 $\mu$ mであった。

【0251】（比較例5）酸素欠陥形成法（導電性向上処理）を省略したこと、および、基材への色素の吸着（担持）を省略したこと以外は、前記実施例1と同様にして受光層を得て、図1に示す太陽電池を製造した。

【0252】なお、得られた受光層は、空孔率が34%、受光面の表面粗さRaが0.45 $\mu$ mであった。

【0253】（比較例6）酸素欠陥形成法（導電性向上処理）を省略したこと、および、基材への色素の吸着（担持）を省略したこと以外は、前記実施例5と同様にして受光層を得て、図6に示す太陽電池を製造した。

【0254】なお、得られた受光層は、空孔率が34%、受光面の表面粗さRaが0.45 $\mu$ mであった。

【0255】（評価）実施例1～8および比較例1～6において製造した太陽電池に、それぞれ、人工太陽灯の光を照射し、このときの光電変換効率を測定した。なお、受光層への光の入射角度は、90°と52°に設定し、光の入射角度が90°のときの光電変換効率をR<sub>90</sub>とし、52°のときの光電変換効率をR<sub>52</sub>とした。この評価の結果を表1に示す。

【0256】

【表1】

表1

	受光層					光電変換効率		
	二酸化チタン		平均厚さ [ $\mu$ m]	導電性向上処理	色素吸着	R <sub>90</sub> [%]	R <sub>52</sub> [%]	R <sub>52</sub> /R <sub>90</sub>
	形状：アナ-ゼ型 (重量比)	平均粒径 [nm]						
実施例1	60 : 40 (70 : 30)	40	10	酸素欠陥形成法 (酸化チタン粉末)	あり	17.2	14.8	0.86
実施例2	60 : 40 (65 : 45)	40	10	酸素欠陥形成法 (膜状体)	あり	17.3	15.1	0.87
実施例3	60 : 40	40	10	原子置換法	あり	17.4	15.3	0.88
実施例4	60 : 40	40	10	金属含有法	あり	17.1	14.7	0.86
実施例5	60 : 40 (70 : 30)	40	10	酸素欠陥形成法 (酸化チタン粉末)	あり	16.9	14.4	0.85
実施例6	60 : 40 (65 : 45)	40	10	酸素欠陥形成法 (膜状体)	あり	17.1	14.7	0.86
実施例7	60 : 40	40	10	原子置換法	あり	17.0	14.8	0.87
実施例8	60 : 40	40	10	金属含有法	あり	17.3	15.2	0.88
比較例1	60 : 40	40	10	なし	あり	15.3	13.3	0.87
比較例2	60 : 40	40	10	なし	あり	15.2	13.4	0.88
比較例3	60 : 40 (70 : 30)	40	10	酸素欠陥形成法 (酸化チタン粉末)	なし	15.4	13.2	0.86
比較例4	60 : 40 (70 : 30)	40	10	酸素欠陥形成法 (酸化チタン粉末)	なし	15.3	13.3	0.87
比較例5	60 : 40	40	10	なし	なし	6.5	5.5	0.85
比較例6	60 : 40	40	10	なし	なし	6.5	5.5	0.85

( ) 内は、酸素欠陥形成法による熱処理後の受光層での最終的な組成比である。

【0257】表1に示す結果から、導電性向上処理および/または基材への色素の吸着（担持）を省略した受光層を有する比較例1～6の太陽電池に比べ、本発明の太陽電池（実施例1～8）は、いずれも、導電性向上処理

および基材への色素の吸着（担持）がなされているため、これらの相乗効果により、光電変換効率が優れるものであった。

【0258】また、本発明の太陽電池（実施例1～8）は、いずれも、 $R_{s1}/R_{s2}$ が0.85以上であり、このことは、本発明の太陽電池が、光に対する指向性がより低いことを示すものであった。

【0259】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、受光層の基材に導電性向上処理が施されているので、色素で発生した電子を効率的に電極に受け渡すことができ、その結果、優れた光電変換効率が得られる。

【0260】また、本発明の受光層は、太陽電池のみならず、光センサー、光スイッチ等の各種受光素子等あらゆるものに利用でき、実用に耐え得る性能を発揮する。また、本発明の太陽電池は、製造が容易であり、安価に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の太陽電池（光電池）の第1実施形態を示す斜視図である。

【図2】本発明の太陽電池の第1実施形態を示す断面図である。

【図3】本発明の受光層と第2の電極の界面付近の断面を示す拡大図である。

【図4】第1実施形態の太陽電池における受光層の受光面付近の断面を示す拡大図である。

【図5】図1に示す太陽電池回路の等価回路を表す図で

ある。

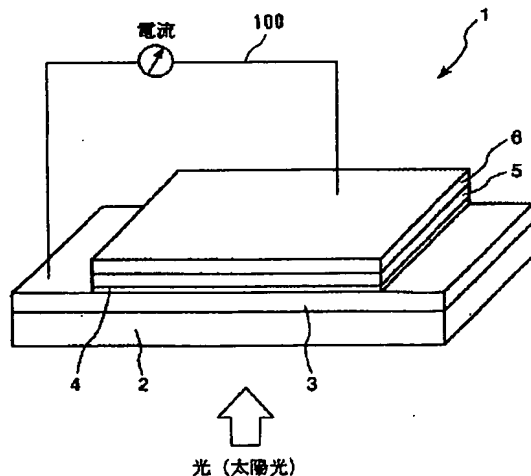
【図6】本発明の太陽電池の第2実施形態を示す断面図である。

【図7】第2実施形態の太陽電池における受光層の受光面付近の断面を示す拡大図である。

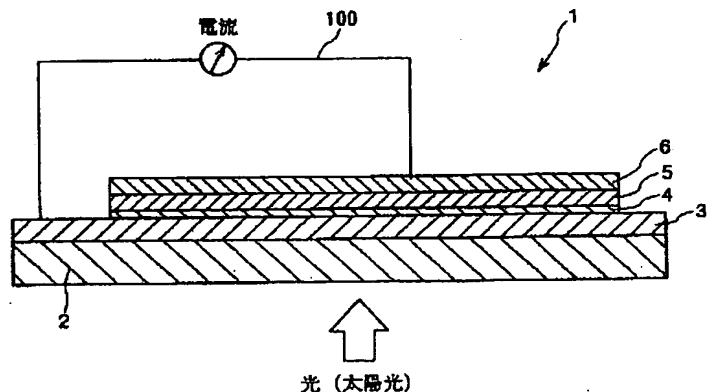
【符号の説明】

1	太陽電池
2	基板
3	第1の電極
4	受光層
41	基材
411	孔
42	色素
5	第2の電極
6	第3の電極
10	太陽電池
20	第1の基板
30	第1の電極
40	受光層
50	第2の電極
70	第2の基板
80	収納空間
81	電解質溶液
90	壁部
100	外部回路
200	ダイオード

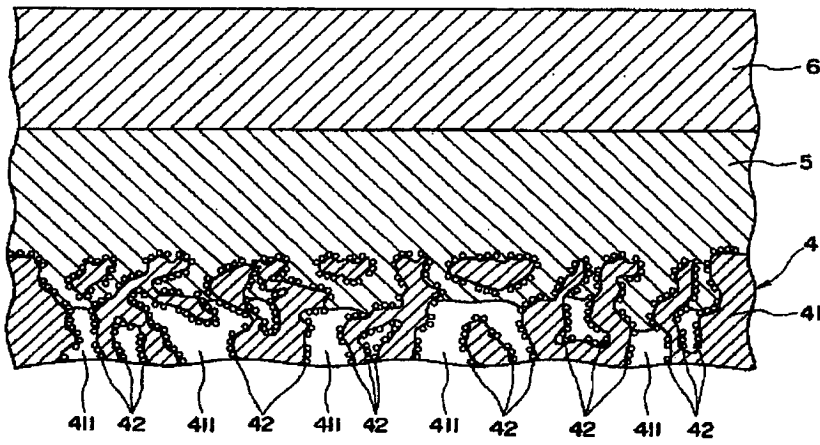
【図1】



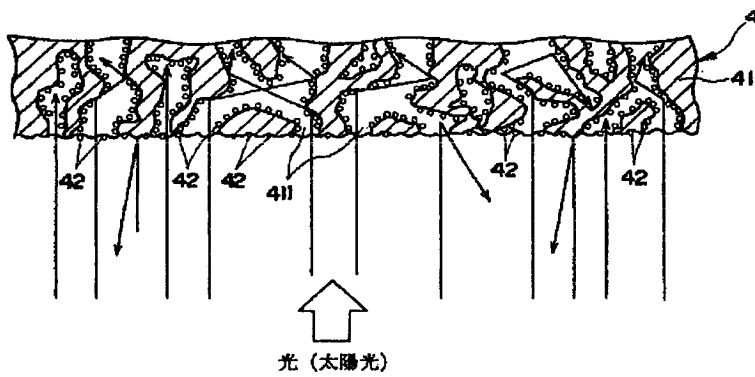
【図2】



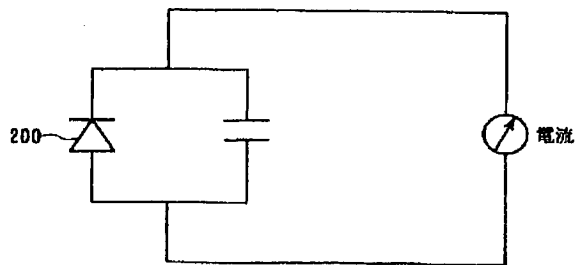
【図3】



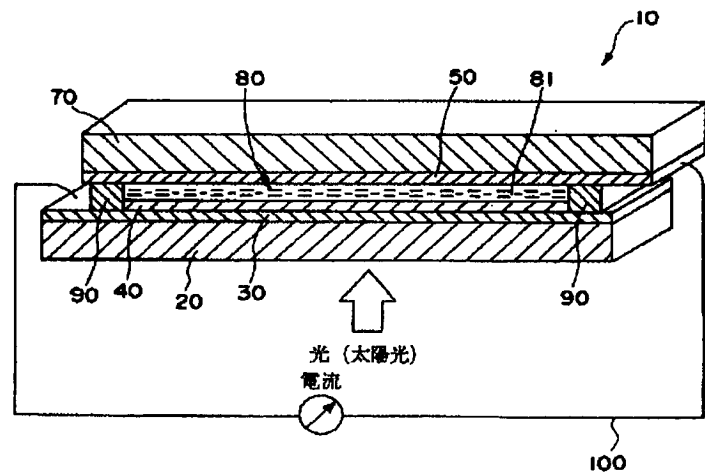
【図4】



【図5】

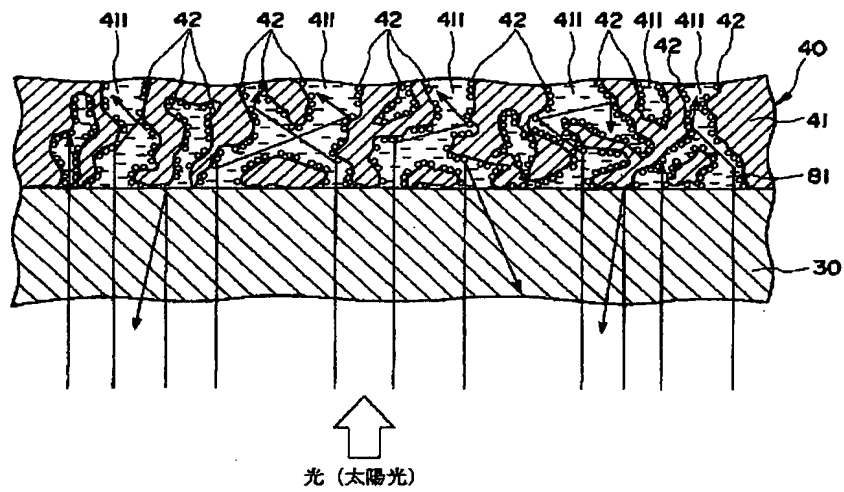


【図6】





【図7】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F051 AA14 FA01 FA04 FA06 GA03  
5H032 AA07 AS16 BB00 EE01 EE02  
EE16 EE18 HH00 HH01 HH04  
HH08

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**